

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61118974
PUBLICATION DATE : 06-06-86

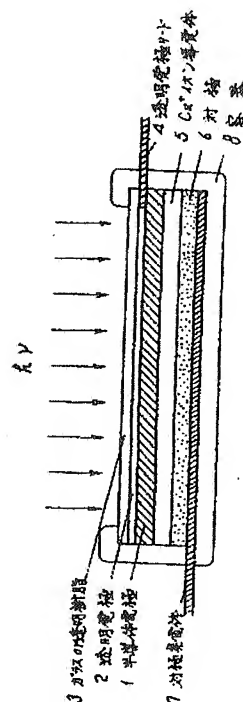
APPLICATION DATE : 15-11-84
APPLICATION NUMBER : 59241150

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : KANBARA TERUHISA;

INT.CL. : H01M 10/36 H01L 31/04 H01M 10/46

TITLE : SECONDARY CELL CHARGEABLE
WITH LIGHT



ABSTRACT : PURPOSE: To lengthen the service life of a secondary cell by using a highly reversible mixed negative electrode, a highly conductive solid electrolyte and a semi-conductive positive electrode, so that negative electrode capacity will be exhausted at a level lower than discharge capacity where the positive electrode can intercalate.

CONSTITUTION: An opposite pole current collector 7, an opposite pole 6 consisting of -300me electrolytic Cu powder, an electrolytic layer 5 consisting of Cu ion conductive solid electrolyte and a semi-conductive electrode 1 made of weight ratio 1:1 of another Cu ion conductive solid electrolytic consisting of $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrS}_2$ or $\text{Cu}_{0.1}\text{HfS}_2$ and $\text{RbCu}_4\text{I}_{1.5}\text{Cl}_{3.5}$ made by mising, molding and heating 4-300me electrolytic Cu powder and ZrS_2 or HfS_2 , a transparent electric pole 2 made by doping SnO_2 in In_2O_3 and a transparent substance 3 such as glass are all laminated in order in a high insulation thermal plastic package 8. And the active mass ratio of the electrode 1 to the negative electrode 6 is controlled so that the capacity of the negative electrode 6 will be exhausted at a level lower than discharge capacity where the positive electrode 1 can intercalate.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-118974

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月6日

H 01 M 10/36

8424-5H

H 01 L 31/04

7733-5F

H 01 M 10/46

8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光で充電できる二次電池

⑮ 特 願 昭59-241150

⑯ 出 願 昭59(1984)11月15日

⑰ 発 明 者 関 戸 聡 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者 神 原 輝 寿 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
⑰ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

光で充電できる二次電池

2、特許請求の範囲

- (1) Cu 、 Cu_2S と Cu^+ イオン導電性固体電解質との混合物からなる負極材料で構成される層と、 Cu^+ イオン導電性固体電解質からなる電解質層と、 n 型 MS_2 ($M: \text{Zr}, \text{Hf}$) Cu^+ イオン導電性固体電解質との混合物からなる正極材料で構成される層とを順次積層し、負極の集電体として Cu 金属、正極の集電体として SnO_2 あるいは In_2O_3 を主体とする n 型透明電極を用いる電池要素を具備し、正極を光照射することによって充電することを特徴とする光で充電できる二次電池。
- (2) 正・負極の活物質量の比を制御して、正極が Cu^+ イオンをインタカレートできる放電容量以下で負極の放電容量がつきするようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光で充電できる二次電池。

3、産業上の利用分野

本発明は、電力でなく、光で充電できる二次電池、太陽電池と二次電池を併せた働きをする全固体電池に関する。

従来の技術

光で充電する二次電池の試みは、例えば、金子正夫、エレクトロニクス、P97~104 (S 59・10) の総説に示されたように数多くなされているが、実用されているのは太陽電池で通常の二次電池を充電する方式のものである。このように太陽電池で発電した電力を二次電池に貯える二段階型の他に、 $n-\text{TiO}_2$ のような半導体からなる電極を、白金のような金属、あるいは P-GaP のような半導体からなる電極と共に電解液に浸漬して半導体電極を光で照射して電荷分離を起させ、(価電帯にホール、導電帯に電子を生ずる)、光誘起した電荷で電解液中の物質を酸化・還元して活物質として貯え、放電時にこれを使用する試みもなされているが、未だ実用の域に達していない。光励起した電荷で、後続する酸化・還元反応を行わせるには、

(i) 電解質中の物質の酸化・還元電位が、半導体電極の価電帯と導電帯のレベルの中(酸化電位が価電帯の上端より上部、還元電位が導電帯の下端より下部)にある。

(ii) 光励起により出来るだけ多くの電荷分離を行わせるには半導体電極のバンドギャップが小さいことが必要であるが、余り小さいと(i)の条件が満足できず後続する電気化学反応が進行しない。(i)および(ii)の条件を満たし、太陽光または蛍光灯の光を吸収して反応を効率よく進めるのに望ましい半導体のバンドギャップは、1~2.5 eV程度であるが、そのようなバンドギャップをもつ半導体、(n-Si:1.1eV, n-GaAs:1.35eV, CdS:2.4eV)は何れもそれ自体が反応に關与して腐食してしまう問題点を有しており、水溶液電解液中で安定なのは紫外光しか利用できないTiO₂、ZnOなどバンドギャップが3.0~3.2 eVの材料に限られるのが現状である。

また、最近、Ⅲ, Ⅴ, Ⅵ族の遷移金属のジカルコゲナイドを正極材料に使用する二次電池の研究

が多く行なわれて来ている。その多くはLiを負極材料とし、有機電解質を用いるものである。

ごく最近、これらの遷移金属のジカルコゲナイドが電流ばかりでなく、光によってもイオンを出し入れすることができ、例えば、H. Tributsch, "Photoelectrochem energy conversion involving transition metal d-states and intercalation compound of layer compounds" Structure and Bonding 49, 162~166(1982)

は自他の研究を総合して総説的に光で充電できる電池の可能性を述べている。その中で、太陽光を利用するということを考慮すると、Liを負極とする電池では充電に必要なエネルギーが大き過ぎて効率の高い充電が出来ない。効率の上から負極はもっと貴な酸化・還元電位をもつCuのようなものに置き換える方がよいことを予言している。このことは上記(i), (ii)の条件から容易に考えられることである。また、光充電の過程において電極は半導性をとり続けることが必要でFeとかCuのZrS₂とかHfS₂へのインタカレーションを取扱

った、B. G. Jacob, et al, J. Phys. C. (Solid State Phys) 12, 2189(1979)を引用して、これらの2硫化物が光電極として有望なことを述べている。

彼の総説は展望を述べて居るだけであってこの種の電池の実用上の問題を解決したものではない。言い換えると、総説で述べられたものだけでは後述するように実用に足る電池はできない。ましてや、Cu⁺イオン導電性固体電解質を用いる本発明の全固体電池について何ら触れられて居らず、これを実用化するための後述するような問題点の解消については何の示唆も与えていない。

発明が解消しようとする問題点

本発明は、n-ZrS₂、あるいはHfS₂電極から光によるCu⁺イオンのデインタカレートを利用して充電を行なう点においてはTributschの予想する所と何ら変らない。

ところでこれらn型半導体電極で溶液電解質を用いる場合には、光の作用によってカチオンをデインタカレートするかアニオンをインタカレート

することが知られている。それらの反応が進行するか否かは、半導体電極側の禁止帯内にあるインタカレーションのエネルギーレベルとフェルミレベルと各イオンの酸化・還元電位が第1図に示すような相対位置にあるか否かによって決定される。言い換えると、カチオンのデインタカレートによって充電できるようにするには、カチオンの酸化・還元電位が第1図(a)の相対位置にあり、アニオンのそれは第1図(b)のそれから外れなければならない。本発明のようにCu⁺イオン導電性固体電解質を用いる場合には、動き得るのはCu⁺イオンのみであるから、アニオンのインタカレーション反応は進行しない。それ故にカチオンの酸化・還元電位の相対位置のみに注目し、これが第1図の(a)の条件を満足すればよい。従って材料選択のための制約がそれだけ少ない利点を有する。

しかし、一方電解質として固体電解質を用いると、Tributschの示唆したように対極にCu金属のみを使うと、その酸化反応が遅いため、大電流の放電を行なうと、早期に短絡を起す欠点があっ

た。

また、 ZrS_2 および HfS_2 は、これら1分子当り Cu^+ イオンをそれぞれ0.22および0.1原子までインタカレートしうるが、それを超えると新しい相が生じて可逆性が著しく悪くなる欠点を有していた。

問題点を解決するための手段

本発明の電池は、 Cu 、 Cu_2S と Cu^+ イオン導電性固体電解質との混合物からなる電解質層、 n 型 MS_2 ($M: Zr, Hf$) と Cu^+ イオン導電性固体電解質との混合物からなる正極材料で構成される層を順次積層し、負極の集電体として Cu 金属、正極集電体として SuO_2 あるいは InO_3 を主体とする n 型透明電極を用いる電池要素から構成する。

作 用

本発明は、対極に Cu と Cu_2S との混合物を用いると、 Cu_2S 40%まで Cu の電位を示し、それ以上添加すると Cu_2S の電位 (0.31 OV vs Cu) に急激に近づくということ、その添加によって放電分極が小さくなり、可逆性が著しく改善されると

ブしたものをを用いた。3はガラス、あるいはアクリル系透明樹脂等の透明物体、4は透明電極のリードで合成ゴムとしてステレン・ブタジエンゴムに線径が7~8 μ 、長さが30~100 μ の炭素繊維を分散させた可撓性導電ゴムを接合部に熱圧着したものである。5は $RbCu_4I_{1.5}Cl_{3.5}$ からなる Cu^+ イオン導電性固体電解質である。6は対極材料で-300mV電解 Cu 粉、 Cu_2S と上記固体電解質の混合物である。7は対極集電体で材質的には透明電極リード4と同じである。8はパッケージで高絶縁性熱可塑性、または熱硬化性樹脂が使用される。

〔実施例1〕

正極として $Cu_{0.1}ZrS_2$ と固体電解質との1:1混合物を60mgとり、固体電解質としては50mg、負極としては、 Cu を24、18および12mgをとり、それらそれぞれに Cu_2S 16mg、固体電解質10mgを加えたもので電池を構成した。電池の径は10mm一定とした。

〔実施例2〕

いう発見に基づき、これらの問題点の解消を図ろうとするものである。すなわち、対極に Cu 、 Cu_2S と固体電解質との混合物を用いると共に、半導体電極と対極との活物質質量比率を制御して、放電時、半導体電極に層間化合物以外の新しい相が出現する以前に対極の放電容量がつきて急激な電位を起して最早、自力ではそれ以上の放電が出来ないようにして実用に必要な長寿命化を達成できる。

上記のようにすることは、光による充電反応に対して半導体電極の半導性を保つ点で好影響を及ぼす。

実 施 例

つぎに、本発明の実施例の構成を第2図について説明する。図において、1は半導体電極で、-300mV電解 Cu 粉と ZrS_2 あるいは HfS_2 とを混合成型して550℃で72hr加熱して作った $Cu_{0.1}ZrS_2$ あるいは $Cu_{0.1}HfS_2$ と $RbCu_4I_{1.5}Cl_{3.5}$ からなる Cu^+ イオン導電性固体電解質を重量比にして1:1の割合で混合したものである。2は透明電極で In_2O_3 に SnO_2 をドー

正極として $Cu_{0.1}HfS_2$ 46.21mgと固体電解質30mgを用いた以外は実施例1の場合と同様に電池を構成した。正極の活物質量は分子比ですべて実施例1と同じになるよう上記の如く定めた。

各電池は500W Xe ランプで50cmの距離で5hr照射し、放電は50 Ω 定抵抗負荷で7hr行なうサイクルを繰返し、端子電圧の変化から放電々流の変化を求め、これを積分した放電々気量の変化を求めた。

サイクルの繰返しに伴なう放電々気量の変化は第3図のようになった。図中①は実施例1で負極中の Cu が24mgのもの、②は18mgのもの、③は12mgのものであり、また、④は実施例2で Cu が24mgのもの、⑤は18mgのもの、⑥は12mgのものであった。

放電々流の変化は初期には時間と共に直線的に変化し、これは正極への Cu のインタカレーションに伴なう正極電位の変化によることが観察された。負極中の Cu の残量が約24mgまで放電した所で放電々流の下りはやゝ大きくなった。24mg

は負極活物質中の $\text{Cu} : \text{Cu}_2\text{S}$ の比が 6 : 4 に相当するから、この変化は負極電位の変化に対応すると考えられる。Yacob らは ZrS_2 のインタカレートできる Cu の分子比は 0.22、 HfS_2 へのそれは 0.1 であると述べているが、実施例の電池でこれを放電できる電気量とすると、実施例 1 の電池では放電できる電気量は 1.1 mAh、実施例 2 の電池では 0.5 mAh と計算される。初期容量がこの計算値以内であるものは、第 3 図に示すように何れも長寿命である。すなわち、このことは本発明のように正極がインタカレートできる放電容量以下で負極の容量がつきるようにすれば長寿命が期待できることを示しているに他ならない。

この場合、図の②のように正極の飽和インタカレートに近い所で負極の容量がつきようにした方が、更にそれ以前でつきるようにしたもの③より電池の容量が当然のことながら大きくできる。

発明の効果

本発明は以上のように負極に可逆性の高い Cu と Cu_2S との混合電極、電解質に高い Cu^+ イオン

導電性の固体電解質、正極に ZrS_2 あるいは HfS_2 からなる半導体電極を用いると共に正極物質と負極物質および負極中の Cu と Cu_2S との混合比率を調整して正極中に Cu が飽和インタカレートする以前に負極で容量がつきようにすることによって光の作用で充電できる寿命の長い全固体電池を提供でき、従来の太陽電池を使用する市場に更に電力を貯える機能を附与できるばかりでなく、電源装置を小型に、しかも低価格にできるなどの効果を有する。

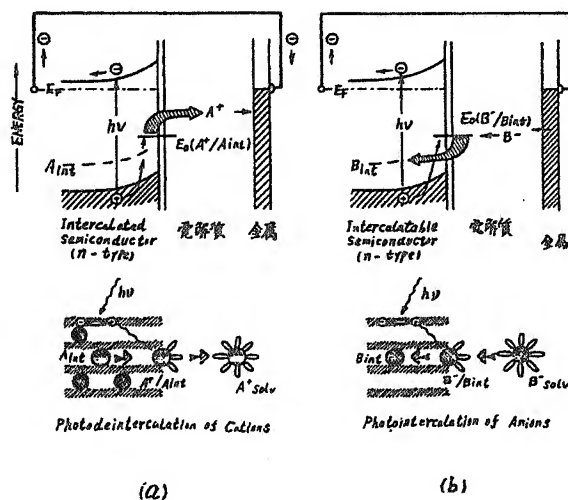
4、図面の簡単な説明

第 1 図は、光で充電できる電池に必要な条件を説明するための図、第 2 図は、本発明の一実施例の電池の構成図、第 3 図は、本発明の効果を示す特性図である。

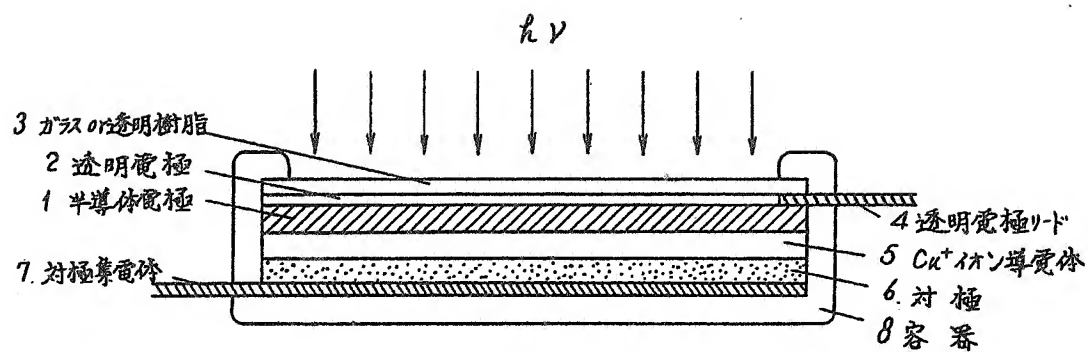
1 ……半導体電極、2 ……透明電極、3 ……透明物体、4 ……透明電極リード、5 …… Cu^+ イオン導電体、6 ……対極、7 ……対極集電体、8 ……容器。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか 1 名

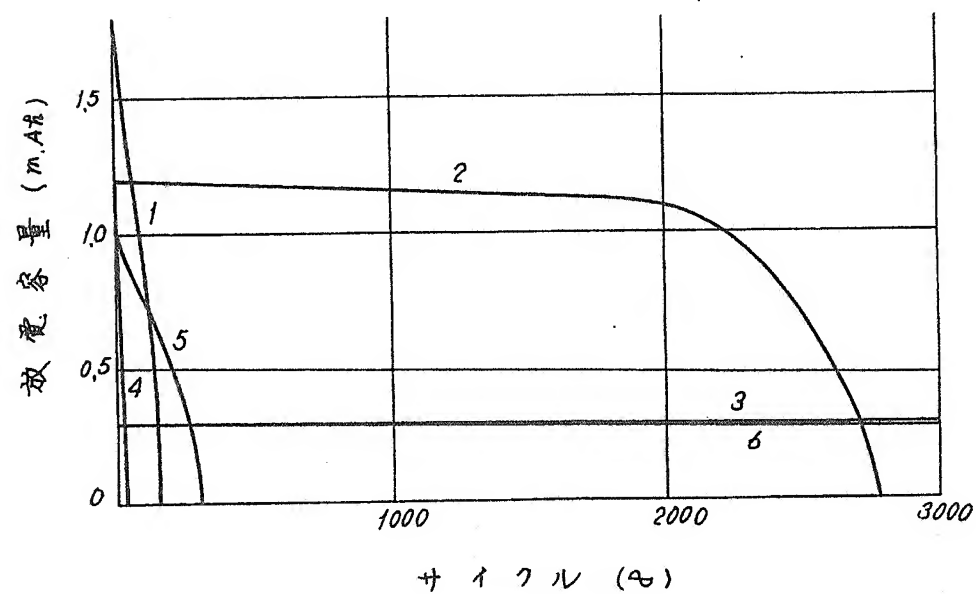
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書(方式)

昭和60年3月28日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和59年特許願第241150号

2 発明の名称

光で充電できる二次電池

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 山下俊彦

4 代理人 T 571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男
(ほか1名)

[連絡先 電話(東京)437-1121 東京法務分室]

5 補正命令の日付

昭和60年2月26日

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方式
審査

奥

6. 補正の内容

(1) 明細書第1頁第20行の記載を次のように訂正します。

「3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野」

(2) 同第4頁第5~10行の「例えば……

(1982) は」を「例えばトリブッチ(H.

Tributch) はストラクチャーアンド ボンデ

ィング(Structure and Bonding) 第49巻

第162~166頁(1982年)で」と訂正し

ます。

(3) 同第5頁第1~2行の「B. G. ……(1979)」

を「ヤコブらのジャーナルフィジックス シー

(ソリッド ステート フィジックス)(B. G.

Yacob, et al, J. Phys. C. (Solid State

Phys.) 第12巻第2189頁(1979年))」

と訂正します。